

VPLIV VSEBNOSTI VODE V SMREKOVEM LESU NA KAKOVOST HIDROTERMALNE DEPOZICIJE TiO_2 NA POVRŠINI LESNIH VZORCEV

The influence of water content in spruce wood on the quality of hydrothermal deposition of TiO_2 on surface of a wooden substrate

Izvleček: Prispevek predstavlja možnosti površinske modifikacije lesa s sintetiziranimi nanodelci TiO_2 po postopku nizko-temperaturne hidrotermalne depozicije direktno na površino lesa. Sinteza nanodelcev poteče z reakcijo med prekursorjema TiCl_4 in H_2O . Ker se H_2O nahaja tudi v lesu, je bil opazovan vpliv količine vode v lesu (vezane in proste) na morfološke značilnosti površine modificiranega lesa. Izkazalo se je, da les smreke, ki vsebuje manj vode, izkazuje večje poškodbe modificirane površine kot vzorci lesa z večjo vsebnostjo vode. Identifikacija delcev, kristalov na površini, je bila izvedena morfološko z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Na mikrofotografih SEM smo analizirali obliko in razporeditev kristalov na površini. Za določitev njihove kemijske sestave smo uporabili energijski disperzijski analizator RTG žarkov (EDX) in potrdili prisotnost kemijskih elementov Ti in O v stehiometrijskem razmerju 1:2 (TiO_2). Na osnovi ramanskih spektrov smo dokazali prisotnost rutilne kristalne oblike izločenih kristalov TiO_2 , ki je dober UV-absorber.

Ključne besede: hidrotermalna depozicija, les, nanodelci, rutil, sinteza, TiO_2 , vsebnost vode.

Abstract: In this paper modification of wood surfaces with TiO_2 nanoparticles is presented. The low-temperature synthesis of nanoparticles with hydrothermal deposition directly on the surface of wood by the reaction between TiCl_4 and H_2O was carried out. The influence of water content (free and bound water) in spruce wood samples on morphological characteristics of the surfaces was observed. The results showed that surfaces of the samples with lower water content exhibited more cracks in comparison to the samples with a higher content of water. Identification of the particles and analysis of the morphology of the crystals on the surface was carried out with a scanning electron microscope (SEM). On the SEM micrographs, the shape and distribution of the crystals were studied. Their chemical composition was determined with the energy dispersion X-ray analyser (EDX): the presence of Ti and O in the 1:2 stoichiometric ratio (TiO_2) was confirmed. With Raman spectroscopy, the presence of the rutile crystalline form of TiO_2 was confirmed. This TiO_2 form is well known as a good UV-absorber.

Key words: hydrothermal deposition, wood, nanoparticles, rutile, synthesis, TiO_2 , water content.

UVOD

Les je naraven material, ki je precej občutljiv na vremenske vplive, predvsem na UV-sevanje v kombinaciji s kondenzirano ali meteorno vodo (Feist in Hon, 1984; MacLeod in sod., 1995; Derbyshire in Miller, 1996; Pavlič in Mihevc, 2001; Müller in sod., 2003; George in sod., 2005; Mihailović in sod., 2010). Namen tega prispeva je raziskati nove možnosti zaščite pred abiotskimi dejavniki razkroja.

* Chemcolor Sevnica, d. o. o., Dolnje Brezovo 35, 8283 Blanca, Slovenija (pavli.pori@chemcolor.si, pavli.pori@gmail.com)

** Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

*** prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenija

Za UV-zaščito lesa lahko uporabljamo različne filme, ki jih po Pečenku (1987) lahko razdelimo v netransparentne debeloslojne lak emajle, ki vsebujejo precej pigmentov, delcev mikrovelikosti, ki absorbirajo ali odbijajo sončno sevanje. Obstajajo pa tudi transparentni laki in lazure (Pečenko, 1987), ki vsebujejo različne lovilce prostih radikalov in UV-absorberje, ki absorbirajo sončno sevanje ter ga oddajajo kot toploto ali sevanje višjih valovnih dolžin. Najučinkovitejši in hkrati največkrat uporabljeni UV-absorberji za premazna sredstva so TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 . Transparentni UV-absorberji so nanovelikosti, saj tako zaradi svoje majhnosti ne ovirajo sevanja višjih valovnih dolžin (vidne svetlobe) na poti skozi film (Diebold, 2002; Mahltig in sod., 2005; Buihan in Graystone, 2009; Weichelt in sod., 2010; Saha in sod., 2011a; Blanchard in Blanchet, 2011; Saha in sod., 2011b).

Nanodelci, delci veliki med 1 nm in 100 nm, so lahko proizvedeni po dveh principih: od zgoraj navzdol – »top down« in od spodaj navzgor – »bottom up« (Bromley in sod., 2009; Faustini, 2013). Od zgoraj navzdol proizvedeni nanodelci so običajnejši primer uporabljenih nanodelcev v premazih sredstvih, ki se uporabljajo za zaščito lesa, in jih proizvajamo z mletjem večjih delcev. Ker imajo majhni delci težnjo ponovnega medsebojnega združevanja in slabega dispergiranja, jih lahko obdelamo s posebnimi surfaktanti, ki omogočajo enakomerno dispergiranje nanodelcev v premaznem sredstvu in hkrati preprečujejo njihovo ponovno združevanje v aglomerate (Jerman in sod., 2011; Godnjavec in sod., 2012).

Drug princip proizvodnje nanodelcev pa je sinteza in rast nanodelcev iz določene raztopine. Če je sintezo mogoče kontrolirati, je na ta način možno proizvesti zelo majhne in enake – šablonsko oblikovane nanodelce. Tovrstne reakcije lahko potekajo v raztopinah, v katerih se obarjajo produkti (Mambrini, 2008; Melis in sod., 2012; Sun in sod., 2012). V našem primeru smo si zadali cilj hidrotermalne depozicije nanodelcev TiO_2 neposredno na površino lesa.

Pri želeni hidrotermalni depoziciji TiO_2 na površino lesa se TiO_2 obarja med reakcijo prekurzorjev TiCl_4 in H_2O (Chen in sod., 2007). Zato smo želeli ugotoviti, kakšen vpliv ima vsebnost H_2O v lesu na nastanek TiO_2 in posledično na spremembo površine lesa, ki bo reagirala ob stiku z reaktanti in je podvržena stiku s stranskimi produkti, tj. kislinami.

Kot je znano, ima TiO_2 več različnih kristaliničnih oblik z različnimi lastnostmi. Med anatasom, brukitom in rutilom je prav slednji najboljši UV-absorber, saj ima od vseh naštetih kristaliničnih oblik najvišji lomni količnik svetlobe¹ (Chen in sod., 2007). Običajen proces sinteze rutila je s kal-

cinacijo anatasa pri temperaturah nad 600 °C, kar za ohranitev lesa v prvotni obliki predstavlja veliko oviro (Hanaor in Sorrell, 2011). Nadalje pa je znana dodatna stranska posledica kalcinacije, tj. združevanje kristalov v večje aglomerate. Podobni procesi kot smo jih izvedli v tem poskusu, so že opisani v literaturi, vendar so poskusi bili narejeni na sintetičnih polimerih in ne na lesu (Sun in sod., 2012).

MATERIALI IN METODE

Pri testu smo uporabili les smreke (*Picea abies* (L.) Karst.), z naklonom branik blizu kota 45°, dimenzije 3,0 cm (vzdolžno) × 2,5 cm (radialno) × 2,5 cm (tangencialno). Vzorce smo predhodno pripravili tako, da so vsebovali različno vsebnost vode, in jih razdelili v tri skupine:

A – vzorci, ki so bili kondicionirani pri sobnih pogojih;

B – vzorci, potopljani in impregnirani z vodo;

C – vzorci, impregnirani z vodo v vakuumski komori po metodi polnih lumnov.

Za primerjavo je na nekaterih slikah dodan še kontrolni, neobdelan vzorec:

K- kontrolni, neobdelan vzorec.

Vse tri vrste vzorcev smo pri 75 °C za dve uri potopili v 0,5 mmol/l vodno raztopino natrijevega dodecil sulfata (SDS), proizvajalca Sigma-Aldrich. Po tem smo vzorce sprali z destilirano vodo in sušili v sušilniku pri 100 °C, 5 min. Ko smo prenehali s sušenjem, smo vzorce zložili v čaše z vodno raztopino 0,5 mol/l TiCl_4 in 4 mol/l HCl (oboje Sigma-Aldrich) v masnem razmerju 1 : 1, segreto na 75 °C, čas poteka reakcije je bil 2 uri. Pričetek in intenziteto obarjanja TiO_2 je bilo možno opaziti z belim obarvanjem raztopine in površine lesa. Po končani reakciji smo vzorce sprali z destilirano vodo in osušili za 5 min v laboratorijskem sušilniku pri 100 °C. Vzorce smo nato kondicionirali pri normalnih pogojih do konstantne mase.

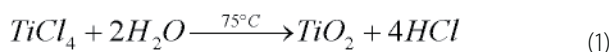
Kondicioniranim vzorcem smo na mikrotomu odrezali vrhnji sloj, 100 µm debele rezine, v tangencialno-radialni ravnini, ki smo jih uporabili za raziskave lastnosti površine modificiranega lesa. Na rezinah smo z analizami SEM (JEOL JSM 5500 LV) opazovali relief površine modificiranega lesa ter strukturo naloženega materiala. Opravljena je bila tudi analiza z energijskim disperzijskim analizatorjem RTG žarkov (EDX), iz katere smo lahko razbrali kemijsko sestavo modificiranega lesa. Potrditev kristalne strukture TiO_2 pa smo ugotavljali z ramansko spektroskopijo (Hori-ba Jobin Yvone LabRAM HR800).

¹ Obstaja še ena znana kristalinična forma TiO_2 , tj. akoagit, ki so jo našli v nemškem meteoritnem kraterju Ries. Umetno je še ne znamo sintetizirati in je zaradi tega komercialno nezanimiva (El Goresy in sod., 2010).

REZULTATI

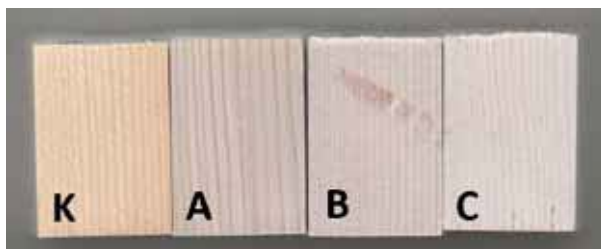
SINTEZA TiO_2

Ne glede na vrsto vzorca (A, B, C) se je pri vseh testnih vzorcih prozorna raztopina spremenila in je postala belo obarvana, kot je vidno na sliki 1. Proces obarvanja TiO_2 je v literaturi (Zhang in sod., 1999) opisan s sledečo kemijsko formulo (enačba 1):



Slika 1: Raztopina med reakcijo postane belkasta.

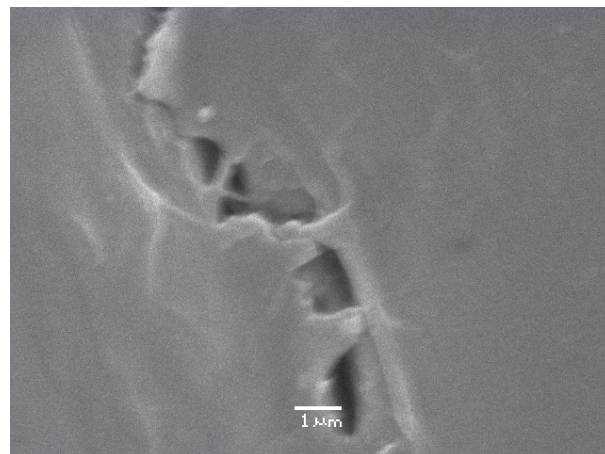
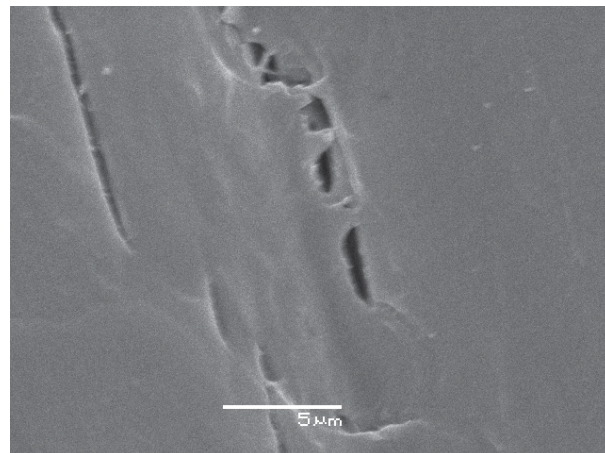
Po kondicioniranju so bili vzorci belkasto obarvani, kot je to razvidno s slike 2.



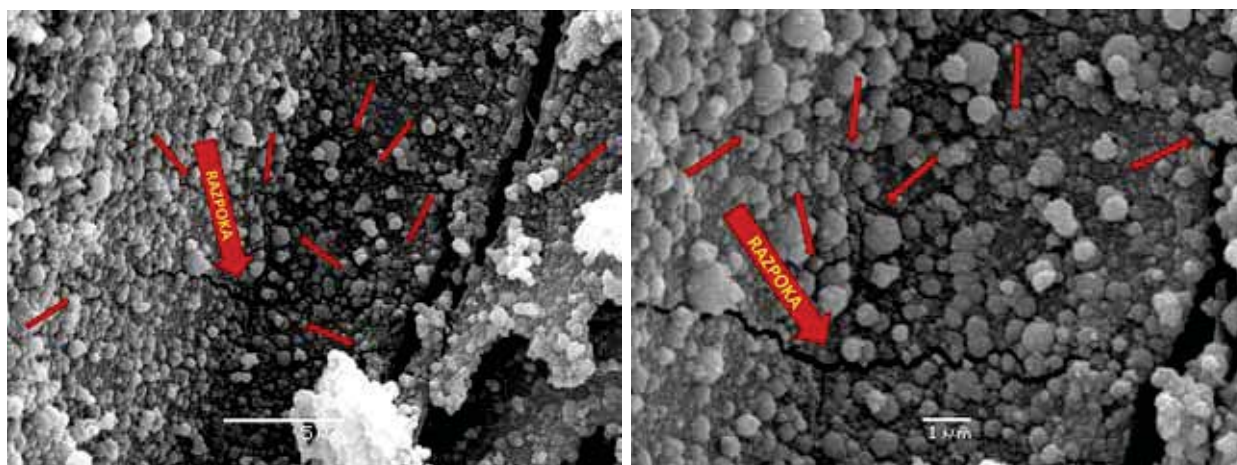
Slika 2: Sprememba barve vzorcev po opravljeni depoziciji TiO_2 (K – kontrola; predhodno: A – zračno suhi vzorci, B – prepojeni vzorci z vodo, C – vakuumsko prepojeni vzorci z vodo).

SEM ANALIZA POVRŠINE

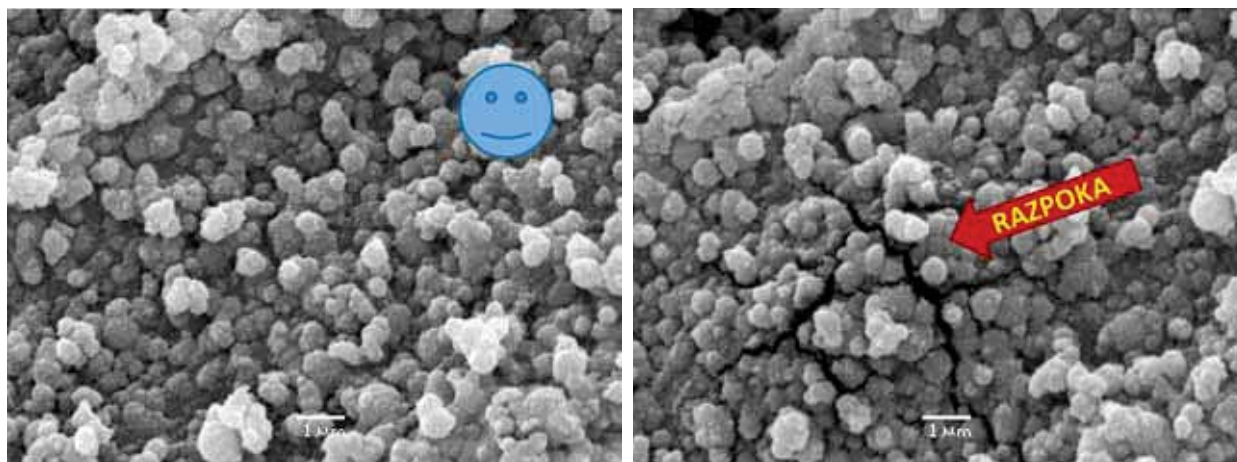
Uspešnost in kakovost depozicije TiO_2 na substratu smo razbrali iz mikrografov SEM. Kakovost depozicije smo ocenili z iskanjem nepravilnosti na površini vzorcev. Kot kontrolni vzorec smo uporabili nemodificiran smrekov les (slika 3), kjer lahko opazimo gladko celično steno. Pri vseh modificiranih vzorcih je opazna depozicija aglomeratov, ki so na mikrografih sferičnih, zaokroženih oblik, enakomerno porazdeljeni po vsej vrhnji površini izpostavljenega vzorca. Opazne so tudi posamezne razpoke na površini, največje razpoke so bile na vzorcih A (slika 4). Vse slike so zaradi lažje predstave izdelane pri dveh različnih povečavah, pri 5.000- in 10.000-kratni). Nekoliko manj poškodb je opaznih pri vzorcih B, razpoke se pojavijo na posameznih morfoloških nepravilnostih, predstavljenih na sliki 5. Teh razpok je bilo opaziti manj kot pri vzorcu A, kjer so bile razpoke dokaj gosto raztresene po celotni površini. Nobenih vidnih razpok, vsaj pri opravljenih povečavah, pa ni bilo opaziti pri vakuumsko impregniranih vzorcih C, kjer je bila površina deponiranega sloja videti nepoškodovana (slika 6).



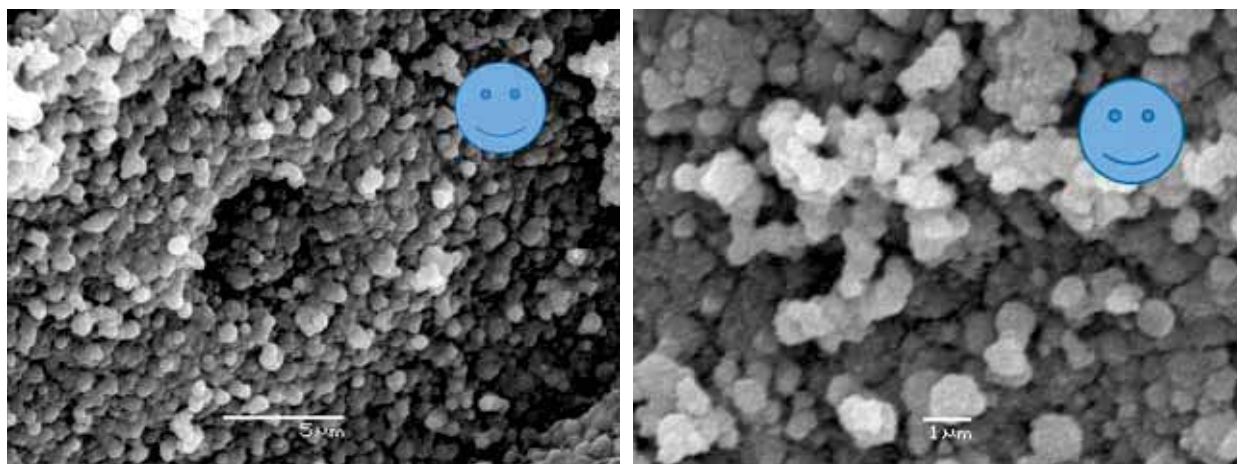
Slika 3: SEM mikrograf kontrolnega vzorca smreke pri 5.000- (zgoraj) in 10.000-kratni povečavi (spodaj).



Slika 4: SEM mikrograf zračno suhega vzorca A z vidnimi razpokami modificirane površine pri 5.000- (levo) in 10.000-kratni povečavi (desno).



Slika 5: SEM mikrograf vzorca B, kjer so opazne posamezne manjše razpoke pri 5.000- (levo), 10.000- (sredina) in 1000-kratni povečavi (desno – izpostavljena redkeje opazna napaka).



Slika 6: SEM mikrograf vzorca C brez vidnih površinskih razpok pri 5.000- (levo) in 10.000-kratni povečavi (desno).

ANALIZA EDX

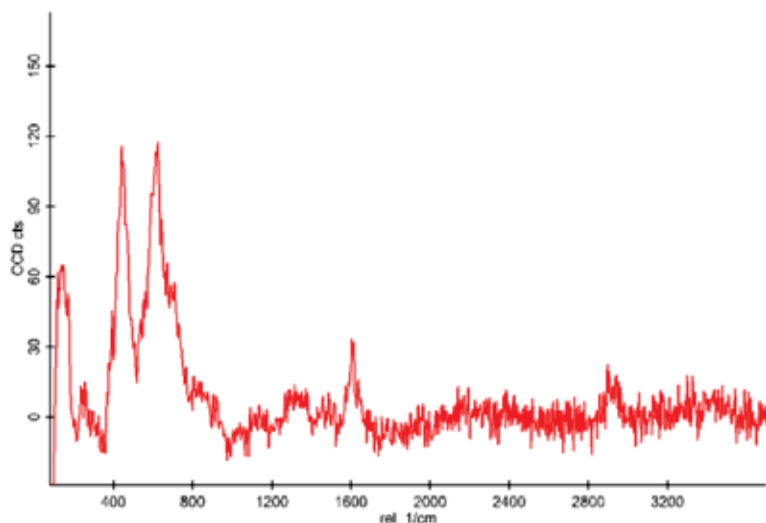
Elementno sestavo površine modificiranih vzorcev smo preverili z analizo EDX, pri čemer nismo opazili razlike med modificiranimi vzorci glede na različno vsebnost vode v njih. Najbolj pogosto prisotna elementa sta bila Ti (58,66 %), in O (39,18 %), kar je razvidno iz preglednice 1. Če upoštevamo stehiometrijsko razmerje Ti in O, lahko sklepamo, da je deponirani material na površini substrata TiO_2 , kakor je bilo pričakovati iz enačbe 1. Opazili smo tudi Cl, ki je posledica ostankov HCl, ki je bila prisotna v raztopini reaktorske čaše in je s spiranjem vzorca nismo popolnoma odstranili.

Preglednica 1: Elementarna analiza EDX, podana v utežnostnih deležih.

Kemijski element	Ti	O	Cl	SKUPAJ
Utežnostni delež [%]	58,66	39,18	2,16	100

RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA

Metodo ramanske spektroskopije smo uporabili predvsem z namenom, da smo lahko potrdili tezo prisotnosti TiO_2 na površini modificiranega lesa. Iz spektrov, dobljenih z ramansko spektroskopijo, pa je bilo možno celo razločiti med kristalnimi oblikami TiO_2 . Razbrani trakovi posnetega spektra pri 144 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 448 cm^{-1} in 612 cm^{-1} so značilni za spekter TiO_2 v rutilni obliki, kar je razvidno s slike 7 (Balachandran in Eror, 1982; Samuel in sod., 2005). Trakovi pri višjih vrednostih valovnega števila na spektrih pripadajo ogljikovodikom in fenilnim skupinam v lesu (Agarwal in Ralph, 1997).



Slika 7: Ramanski spekter površine modificiranega lesa s hidrotermalno depozicijo TiO_2 .

SKLEPI

Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je hidrotermalna depozicija TiO_2 v rutilni obliki na lesu možna in to pri relativno nizkih tempaturah, ki so primerne tudi za obdelavo lesa. Površina vzorcev z večjo vsebnostjo vode izkazuje manj razpokano površino v primerjavi z vzorci, ki vsebujejo manj vode. Ker je opisana tehnika direktnega prekrivanja lesnega substrata z majhnimi delci TiO_2 možna, se s tem odpirajo možnosti izboljševanja odpornosti in uporabe lesnih izdelkov, izpostavljenih sončnemu sevanju.

ZAHVALA

Raziskavo delno financira Evropska unija iz Evropskega socialnega sklada. Raziskava se izvaja v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013, 1. razvojne prioritete: Spodbujanje podjetništva in prilagodljivosti, prednostne usmeritve 1.1.: Strokovnjaki in raziskovalci za konkurenčnost podjetij.

LITERATURA

1. Agarwal U. P., Ralph S. A. (1997) FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*). *Applied Spectroscopy*, 52(11): 1648–1655.
2. Balachandran U., Eror G. (1982) Raman Spectra of Titanium Dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42: 276–282.
3. Blanchard V., Blanchet P. (2011) Color Stability for Wood Products During Use: Effects of Inorganic Nanoparticles. *Bioresources*, 6(2): 1219–1229.
4. Bromley S. T., Moreira P. R., Neyman K. M., Illas F. (2009) Approaching nanoscale oxides: models and theoretical methods. *Chemical Society Reviews*, 38(9): 2657–2670.
5. Bulian F., Graystone J. A. (2009) Raw Materials for Wood Coatings (2) – Solvents, Additives and Colorants Wood Coatings (95–135). Amsterdam: Elsevier.
6. Chen R. F., Zhang L., Wei Y., Hou D. L. (2007) Preparation of rutile (TiO_2) nanostructured materials at low temperature from TiCl_4 aqueous solution. *Journal of Materials Science*, 42(17): 7141–7146.
7. Derbyshire H., Miller E. R. (1996) Moisture conditions in coated exterior wood. Part 1: An investigation on the moisture transmission characteristics of exterior wood coatings and the effect of weathering on coating permeability. *Journal of the Institute of Wood Science*, 14(1): 40–47.
8. Diebold U. (2002) The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48: 53–229.
9. El Goresy A., Dubrovinsky L., Gillet P., Grap G., Chen M. (2010) Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO_2 with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany. *American Mineralogist*, May–June, 95: 892–895.
10. Faustini M. (2013) Self-assembled titanium calcium oxide nanopatterns as versatile reactive nanomasks for dry etching lithographic transfer with high selectivity. *Nanoscale*, 5: 984–990.

11. **Feist W. C., Hon D. N. S. (1984)** Chemistry of Weathering and Protection. V: The chemistry of solid wood. Advances in chemistry series 207. Washington, DC, American Chemical Society: 401–451.
12. **George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. (2005)** Photodegradation and photostabilisation of wood - the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2): 268–274.
13. **Godnjavec J., Znoj B., Veronovski N., Venturini P. (2012)** Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as titanium dioxide surface modifiers for transparent acrylic UV blocking hybrid coating. *Progress in Organic Coatings*, 74(4): 654–659.
14. **Hanaor D. A. H.; Sorrell C. C. (2011)** Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*: 46(4): 855–874.
15. **Jerman I., Mihelčič M., Verhovšek D., Kovač J., Orel B. (2011)** Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as pigment surface modifiers for fluoropolymer based Thickness Sensitive Spectrally Selective (TSSS) paint coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(2): 423–431.
16. **MacLeod I. T., Scully A. D., Ghiggino K. P., Ritchie P. J. A. (1995)** Photodegradation at the wood-clearcoat interface. *Wood Science and Technology*, 29, 3: 183–189.
17. **Mahlting B., Böttcher H., Rauch K., Dieckmann U., Nitsche R., Fritz T. (2005)** Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers. *Thin Solid Films*, 485(1–2): 108–114.
18. **Mambrini G. P. (2008)** Synthesis of TiO₂ colloidal nanocrystals by solvothermal method. São Carlos, p. 94.
19. **Melis A., Lommens P., Simon, C. (2012)** Deposition of photocatalytically active TiO₂ films by inkjet printing of TiO₂ nanoparticle suspensions obtained from microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Nanotechnology*, 23(16): 165603.
20. **Mihailović D., Šaponjić Z., Radoičić M., Radetić T., Jovančić P., Nedeljković J. in sod. (2010)** Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 79(3): 526–532.
21. **Müller U., Rätzsch M., Schwanninger M., Steiner M., Zöbl H. (2003)** Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69(2): 97–105.
22. **Pavlič M., Mihevc V. (2001)** Zaščita lesa pred vremenskimi vplivi. *Les*, 53(1–2): 15–20.
23. **Pečenko G. (1987)** Lazurni premazi za les. *Les*, 39(11–12): 335–337.
24. **Saha S., Kocaefe D., Krause C., Larouche T. (2011a)** Effect of titania and zinc oxide particles on acrylic polyurethane coating performance. *Progress in Organic Coatings*, 70(4): 170–177.
25. **Saha S., Kocaefe D., Sarkar D., Boluk Y., Pichette A. (2011b)** Effect of TiO₂-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine. *Journal of Coatings Technology and Research*, 183–190.
26. **Samuel V., Pasricha R., Ravi V. (2005)** Synthesis of nanocrystalline rutile. *Ceramics International*, 31(4): 555–557.
27. **Sun Q., Lu Y., Zhang H., Zhao H., Yu H., Xu J. in sod. (2012)** Hydrothermal fabrication of rutile TiO₂ submicrospheres on wood surface: An efficient method to prepare UV-protective wood. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1): 253–258.
28. **Weichelt F., Emmeler R., Flyunt R., Beyer E., Buchmeiser M. R., Beyer M. (2010)** ZnO-Based UV Nanocomposites for Wood Coatings in Outdoor Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(2): 130–136.
29. **Q.-H. Zhang Q. H., Gao L., Guo J. K. (1999)** Preparation and Characterization Of Nanosized TiO₂ Powders from Aqueous TiCl₄ Solution. *NanoStructured Materials*, 11(8): 1293–1300.